

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-5796

(43) 公開日 平成7年(1995)1月10日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 H 1/02		8106-2K		
G 0 3 F 7/004	5 2 1			
7/027	5 1 5			
7/029				

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-15021

(22) 出願日 平成6年(1994)2月9日

(31) 優先権主張番号 特願平5-21525

(32) 優先日 平5(1993)2月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 鳥羽 泰正

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン
キ製造株式会社内

(72) 発明者 山口 岳男

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン
キ製造株式会社内

(72) 発明者 安池 円

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン
キ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 ホログラム記録用組成物、ホログラム記録用媒体およびそれを用いたホログラムの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 化学的安定性や耐環境特性に極めて優れ、広い波長領域において高い感度特性、解像度、回折効率に特に優れたホログラム記録媒体とそれを用いたホログラムの簡便な製造方法を提供する。

【構成】 オキシラン環を2個以上有する熱硬化性オリゴマーもしくはポリマー (A)、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物 (B)、可視光増感色素 (C)、光重合開始剤 (D) およびエポキシ樹脂重合触媒 (E) を含み、かつオキシラン環を2個以上有する熱硬化性オリゴマーもしくはポリマー (A) と、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物 (B) の重合物との屈折率差が0.005以上であることを特徴とするホログラム記録用組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 オキシラン環を 2 個以上有する熱硬化性オリゴマーもしくはポリマー (A)、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも 1 個以上有する化合物

(B)、可視光増感色素 (C)、光重合開始剤 (D) およびエポキシ樹脂重合触媒 (E) を含み、かつオキシラン環を 2 個以上有する熱硬化性オリゴマーもしくはポリマー (A) と、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも 1 個以上有する化合物 (B) の重合物との屈折率差が 0.005 以上であることを特徴とするホログラム記録用組成物。

【請求項 2】 請求項 1 のホログラム記録用組成物が、光学的に透明な基材上に膜形成されてなることを特徴とするホログラム記録用媒体。

【請求項 3】 請求項 2 のホログラム記録用媒体をホログラム露光した後光または熱を加えることを特徴とするホログラムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、化学的安定性や耐環境特性に極めて優れ、広い波長領域に渡って高い感度特性を有し、かつ解像度、回折効率及び透明性に特に優れたホログラム記録用媒体とそれを用いたホログラムの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、ホログラム記録用材料として、漂白処理銀塩および重クロム酸ゼラチン系の感光材料が一般に使用されてきた。しかし、これを用いたホログラム材料は、ともに、複雑な湿式現像処理を必要とし、さらに、解像度または耐環境特性、例えば耐湿性、耐候性に劣るという問題点を有していた。

【0003】 この様な問題点を解決すべく、フォトポリマーを用いたホログラム記録材料が提案されている。例えば特公昭 62-22152 号公報においては、2 個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能単量体、非架橋性の重合体および開始剤との組み合わせを特徴とするホログラム記録材料が開示されている。当該公知技術に従えば、回折効率、解像度及び耐環境特性などの点において優れたホログラムを製造することができるが、感度特性および感光波長領域特性に劣る、あるいはホログラムの製造において湿式処理工程を採用しているなどの製造上の煩雑性、また、溶媒浸漬操作時に生じる空隙やひび割れに起因する現像むらや、白化による透明性の低下などの問題が生じるなどの欠点を有していた。

【0004】 一方、ホログラムの製造工程において複雑なあるいは煩雑な湿式処理工程を必要としない、唯一の処理工程として干渉露光のみでホログラムを製造することが可能なホログラム記録材料が、「アブライド・オブティックス」、第 15 巻、第 2 号、534 頁 (1976 年) にて公知技術として知られている。これは、低屈折

率のモノマーと高屈折率の非反応性物質との組み合わせからなる。さらに、特開平 3-36582 号公報及び特開平 3-249785 号公報においては、屈折率と重合性の違うアリルモノマーとアクリルモノマーとを組み合わせることを特徴とするホログラム記録材料が開示されている。この公知技術に従えば、高い回折効率の体積位相型ホログラムが製造可能であることは、「ホログラフィック・ディスプレイ研究会会報」、第 10 巻、第 1 号、3 頁 (1990 年) にて実証されている。しかしながら、これらの公知技術はいずれも、流動性を有するモノマーを主成分として使用しているため、ホログラム露光前に加熱処理をするなどの感光膜の流動性を抑制するための処理を予め行う必要があり、操作が煩雑になったり、膜厚の制御が難しいなどの欠点を有していた。

【0005】 また同様に、干渉露光のみでホログラムを製造することが可能なフォトポリマーを使ったホログラム記録材料 (および) あるいはその製造法が開示されている。例えば、特開平 2-3081 号公報あるいは特開平 2-3082 号公報においては、ポリマーあるいはモノマーのどちらか一方が芳香環あるいはハロゲン原子を含む置換基を有することを特徴とする熱可塑性ポリマーと液体エチレン性モノマー、及び光開始剤から構成されるホログラム記録用光重合性組成物及び屈折率画像用エレメントが開示されている。しかしながら、該ホログラム記録材料の Ar イオンレーザーに対する感度特性は、数 10 mJ/cm² オーダーであり、ホログラムの複製において露光時間を短縮するため、感度特性をより一層向上させることが望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、化学的安定性や耐環境特性に極めて優れ、広い波長領域において高い感度特性、解像度、回折効率に特に優れたホログラム記録媒体とそれを用いたホログラムの簡便な製造方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、以上の諸点を考慮し、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、本発明に至ったものである。

【0008】 すなわち、本発明は、のオキシラン環を 2 個以上有する熱硬化性オリゴマーもしくはポリマー (A)、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも 1 個以上有する化合物 (B)、可視光増感色素 (C)、光重合開始剤 (D) およびエポキシ樹脂重合触媒 (E) を含み、かつオキシラン環を 2 個以上有する熱硬化性オリゴマーもしくはポリマー (A) と、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも 1 個以上有する化合物 (B) の重合物との屈折率差が 0.005 以上であることを特徴とするホログラム記録用組成物に関し、更に、上記ホログラム記録用組成物が、光学的に透明な基材上に感光膜を形成してなることを特徴とするホログラム記

録用媒体に関し、更に、上記ホログラム記録用媒体をホログラム露光した後、光または熱を加えることを特徴とするホログラムの製造方法である。

【0009】まず、本発明で使用される、オキシラン環を2個以上有する熱硬化性オリゴマーもしくはポリマー(A)について説明する。これには、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの縮合反応により製造される、いわゆるビスフェノールA型エポキシ樹脂があげられる。これには、油化シェルエポキシ(株)のエピコート1001、エピコート1004、エピコート1009等が例としてあげられる。また、ビスフェノールAの代わりにテトラプロモビスフェノールAを用いて製造される、いわゆる臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂があげられる。これには、油化シェルエポキシ(株)のエピコート5050やエピコート5051が例としてあげられる。また、フェノールノボラック樹脂や、オルソクレゾールノボラック樹脂にグリシジル基が結合した、フェノールノボラック型エポキシ樹脂やオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂があげられる。これには、第7-1287号既存化学物質の臭素化ノボラック型エポキシ樹脂、第7-1285号既存化学物質のノボラック型エポキシ樹脂、第4-1522号既存化学物質のビスフェニール型エポキシ樹脂等があげられる。その他具体例としては、化学工業日報社刊、「11892の化学商品」、第826頁〜第834頁(1992年)に記載のエポキシ樹脂があげられる。

【0010】これら、エポキシ樹脂を使用することの利点としては、接着性、強靱性、耐薬品性、耐熱性、耐環境特性に極めて優れていることがあげられる。したがって、作成したホログラムの耐環境特性に極めて良好な結果をおよぼす。

【0011】また、エポキシ樹脂は、硬化にともなう体積収縮が極めて小さいので、作成したホログラムの波長再現性に良い結果を与える。なお、ここでいう波長再現性とは、ホログラムの再生の際に示す最大回折効率を与える波長(ブレイバック波長)が、ホログラムを記録する際のレーザーの波長(記録波長)から、どれだけ異なっているかということであり、このブレイバック波長と記録波長のずれが小さいほど波長再現性が良いということになる。

【0012】つぎに、本発明で使用される、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物(B)としては、単官能または多官能ビニルモノマーの他にオリゴマーを含むものであり、さらに高分子量化合物であってもよい。次にこれらの化合物を例示する。

【0013】(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸などの不飽和酸化化合物、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル化合物、テ

トラヒドロフリル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、モルホリノエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N-ビニルカルバゾール等のビニルモノマー、さらには、脂肪族ポリヒドロキシ化合物、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,10-デカンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ネオペンチルグリコール、ソルビトール、マンニトールなどのジあるいはポリ(メタ)アクリルエステル類、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、ヘキサフルオロプロピル(メタ)アクリレート、オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、ヘプタデカフルオロデシル(メタ)アクリレートなどのフッ素原子含有(メタ)アクリレート化合物、2,3-ジプロモプロピル(メタ)アクリレート、トリプロモフェノールトリエチレンオキシド(メタ)アクリレート、p-プロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、テトラプロモビスフェノールAエチ(プロピ)レンオキシド変性ジ(メタ)アクリレートなどの臭素原子含有(メタ)アクリレート化合物、フェニル(メタ)アクリレート、4-メトキシカルボニルフェニル(メタ)アクリレート、4-エトキシカルボニルフェニル(メタ)アクリレート、4-プロトキシカルボニルフェニル(メタ)アクリレート、4-tert-ブチルフェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、4-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、4-フェニルエチル(メタ)アクリレート、4-フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、4-フェノキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、4-フェノキシヘキサエチレングリコール(メタ)アクリレート、4-ビフェニル(メタ)アクリレート、フタル酸エピクロロヒドリン変性ジ(メタ)アクリレートなどの芳香環を含有する(メタ)アクリレート化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物、例えば、ヒドロキノン、レゾルシン、カテコール、ピロガロール等のジあるいはポリ(メタ)アクリレート化合物、イソシアヌル酸のエチ(プロピ)レンオキシド変性(メタ)アクリレート、ビスフェノールAエチ(プロピ)レンオキシド変性ジ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル化エポキシ樹脂、フェロセニルメチル(メタ)アクリレート、フェロセニルエチル(メタ)アクリレート、亜鉛ジ(メタ)アクリレートなどの重金属原子含有(メタ)アクリレート化合物などが挙げられる。

【0014】ただし、これらオキシラン環を2個以上有する熱硬化性オリゴマーもしくはポリマー(A)と、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物(B)との組み合わせとしては、オキシラン環を2個以上有する熱硬化性オリゴマーもしくはポリマー(A)と、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物(B)の重合物との屈折率差が0.005以上である必要があり、さらに0.01以上であることが好ましい。このような組み合わせでなければ、ホログラムを形成することは不可能である。

【0015】したがって、好ましい組み合わせとしては、脂肪族系エポキシ樹脂や脂環式エポキシ樹脂、含フッ素エポキシ樹脂のように比較的屈折率が低い(<1.50)ようなオキシラン環を2個以上有する熱硬化性オリゴマーもしくはポリマー(A)に対しては、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物(B)としてフェニル(メタ)アクリレートやフェノキシエチル(メタ)アクリレート、フタル酸ジアリレートなどの含芳香環重合性化合物や、2,4,6-トリプロモフェノキシエチル(メタ)アクリレートなどの含臭素重合性化合物が望まれる。また反対に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂や臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェニール型エポキシ樹脂等のように比較的屈折率が高い(>1.53)ようなオキシラン環を2個以上有する熱硬化性オリゴマーもしくはポリマー(A)に対しては、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物(B)としてイソボルニル(メタ)アクリレートやペンタエリスリトールトリアクリレートのような脂肪族系重合性化合物や、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンのジアクリレートなどの含フッ素重合性化合物が望ましい。

【0016】つぎに、本発明で使用される、可視光増感色素(C)について説明する。これらは、可視域の光に対して吸収を持たせ、光に対する活性を高める目的で添加される。

【0017】このような可視光増感色素(C)の具体例としては、カルコン誘導体やジベンザルアセトン等に代表される不飽和ケトン類、ベンジルやカンファーキノン等に代表される1,2-ジケトン誘導体、ベンゾイン誘導体、フルオレン誘導体、ナフトキノン誘導体、アントラキノン誘導体、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、クマリン誘導体、ケトクマリン誘導体、シアニン誘導体、メロシアニン誘導体、オキソノール誘導体、アクリジン誘導体、アジン誘導体、チアジン誘導体、オキサジン誘導体、インドリン誘導体、アズレン誘導体、アズレニウム誘導体、スクアリリウム誘導体、ボルフィリン誘導体、テトラフェニルボルフィリン誘導体、トリアリールメタ

ン誘導体、テトラベンゾボルフィリン誘導体、テトラピラジノボルフィラジン誘導体、フタロシアニン誘導体、テトラアザボルフィラジン誘導体、テトラキノキサリロボルフィラジン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ビリリウム誘導体、チオビリリウム誘導体、テトラフィリン誘導体、アヌレン誘導体、スピロピラン誘導体、スピロオキサジン誘導体、チオスピロピラン誘導体、有機ルテニウム錯体等が挙げられ、その他さらに具体的には大河原信ら編、「色素ハンドブック」(1986年、講談社)、大河原信ら編、「機能性色素の化学」(1981年、シーエムシー)、池森忠三郎ら編、「特殊機能材料」(1986年、シーエムシー)に記載の色素および増感剤が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、その他可視域の光に対して吸収を示す色素や増感剤が挙げられる。これらは必要に応じて任意の比率で二種以上用いてもかまわない。

【0018】つぎに、本発明で使用される、光重合開始剤(D)について説明する。可視光増感色素(C)と組み合わせることで組成物とすることによって光に対する活性を高め、極めて高感度な重合性組成物とする目的に添加される。

【0019】このような目的に適した光重合開始剤(D)としては、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,1'-ビイミダゾールやビス(2,4,5-トリフェニル)イミダゾリルのようなビスイミダゾール誘導体、N-フェニルグリシンのようなN-アリールグリシン誘導体、4,4'-ジアジドカルコンのような有機アジド化合物、特開昭61-151197号公報記載のチタノセン類、特開平3-209477号公報記載のアルミナート錯体などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0020】好ましい光重合開始剤(D)としては、英国特許1388492号や特開昭53-133428号公報記載のトリス(トリクロロメチル)-2,4,6-トリアジンなどの2,4,6-置換トリアジン化合物、特開昭59-189340号公報および特開昭60-76503号公報記載の3,3',4,4'-テトラ(tert-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノンなどの有機過酸化物、特開平1-54440号、ヨーロッパ特許第109851号、ヨーロッパ特許第126712号、「ジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス(J.Imag.Sci.)」、第30巻、第174頁(1986年)記載の金属アレーン錯体、特開昭63-142345号公報記載の1-メトキシ-4-フェニルビリジニウムテトラフェニルボレートなどのN-アルコキシビリジニウム塩、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(p-トリル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨード

ドニウムヘキサフルオロアンチモネートなどのジアリー
ルヨードニウム塩や、トリフェニルスルホニウムヘキサ
フルオロホスフェート、ジフェニルフェナシルスルホ
ニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジメチルフェナ
シルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンジ
ル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサ
フルオロアンチモネートなどのスルホニウム塩、テトラ
フェニルオキソスルホニウムヘキサフルオロホスフェ
ートなどのオキソスルホニウム塩などのオニウム塩などが
あげられる。

【0021】中でも、特に好ましい光重合開始剤(D)
としては、特開平3-704号公報記載のジフェニルヨ
ードニウム(n-ブチル)トリフェニルボレートなどの
ヨードニウム有機ホウ素錯体や、ジフェニルフェナシル
スルホニウム(n-ブチル)トリフェニルボレート、ジ
メチルフェナシルスルホニウム(n-ブチル)トリフェ
ニルボレートなどのスルホニウム有機ホウ素錯体などが
あげられる。

【0022】また、本発明の重合性組成物は保存時の重
合を防止する目的で熱重合禁止剤を添加することが可能
である。本発明の重合性組成物に添加可能な熱重合禁止
剤の具体例としては、p-メトキシフェノール、ハイド
ロキノン、アルキル置換ハイドロキノン、カテコール、
tert-ブチルカテコール、フェノチアジン等をあげ
ることができ、これらの熱重合防止剤は、ラジカル重合
可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物100重量
部に対して0.001から5重量部の範囲で添加される
のが好ましい。

【0023】また、本発明の重合性組成物はホログラム
露光時およびホログラム露光後の重合を促進する目的
で、アミンやチオール、ジスルフィド等に代表される重
合促進剤や連鎖移動触媒、エポキシ樹脂用の重合触媒等
を添加することが可能である。本発明の重合性組成物に
添加可能な重合促進剤や連鎖移動触媒の具体例として
は、例えば、トリエタノールアミン、N,N-ジエチル
アニリン等のアミン類、USP第4414312号や特
開昭64-13144号記載のチオール類、特開平2-
291561号記載のジスルフィド類、USP第355
8322号や特開昭64-17048号記載のチオン
類、特開平2-291560号記載のO-アシルチオヒ
ドロキサメートやN-アルコキシビリジンチオン類があ
げられる。

【0024】また、本発明のエポキシ樹脂重合触媒
(E)としては、スルホニウム塩やヨードニウム塩の他
に、大成社刊、「架橋剤ハンドブック」、第606頁～
第655頁(1981年)に記載の、脂肪族ポリアミ
ン、芳香族アミン、ポリアミドアミン等のアミン類、三
フッ化ホウ素錯化合物、ケチミン、イミダゾール、酸無
水物等があげられる。本発明の重合性組成物はさらに目
的に応じて、高分子量バインダーやオリゴマーバインダ

ー、ホスフィン、ホスホネート、ホスファイト等の酸素
除去剤や還元剤、ハレーション防止剤、可塑剤、レベリ
ング剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤等と混合して使用し
ても良い。

【0025】本発明で使用する重合性組成物は、オキシラ
ン環を2個以上有する熱硬化性オリゴマーもしくはポリ
マー(A)、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なく
とも1個以上有する化合物(B)、可視光増感色素
(C)、光重合開始剤(D)およびエポキシ樹脂重合触
媒(E)を、任意の割合で適当な溶媒中に溶解させ、得
られた溶液を、光学的に透明な基材上に感光膜として形
成してホログラム記録媒体として使用することが可能で
ある。本発明で使用する重合性組成物の各成分の配合比
は、全重合性組成物に対して、オキシラン環を2個以上
有する熱硬化性オリゴマーもしくはポリマー(A)が好
ましくは10～90重量%、さらに好ましくは30～7
0重量%、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくと
も1個以上有する化合物(B)が好ましくは10～90
重量%、さらに好ましくは30～70重量%、可視光増
感色素(C)が好ましくは0.001～10重量%、さら
に好ましくは0.01～1重量%、光重合開始剤
(D)が好ましくは0.001～10重量%、さらに好
ましくは0.01～1重量%、エポキシ樹脂重合触媒
(E)が好ましくは0.001～10重量%、さらに好
ましくは0.01～1重量%用いる。

【0026】また、可視光増感色素(C)は、光学的に
透明な基材上に感光膜として形成してホログラム記録媒
体とした時点での、照射用レーザー光に対する透過率が
10%以上となるように濃度を調製することが好まし
い。このような配合比を選ぶことによって、高い回折効
率と高い感度特性を有する重合性組成物を得ることがで
きる。

【0027】上記のような組成比の重合性組成物を適当
な溶媒に溶解させ、これをスピンコーター、ロールコー
ター、ナイフコーターまたはバーコーターなどを用いる
ことによって、直接ガラス板、プラスチック板、プラス
チックフィルムなどの光学的に透明な基材上に感光膜と
して形成させることにより、ホログラム記録媒体として
用いる。ここで得られたホログラム記録媒体は、さらに
その感光膜の上に、酸素遮断のための保護層を形成して
もよい。保護層は、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、
ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコールまたはポリ
エチレンテレフタレートなどのプラスチック製のフィル
ムまたは板を貼合わせる。また、ガラス板を貼合わせて
もよい。また、保護層と感光膜の間(および)または、
基材と感光膜の間に、気密性を高めるために粘着剤また
は有機溶剤を存在させてもよい。以上によりして得ら
れたホログラム記録媒体は、振動の影響を受けないよう
ホルダーに固定した後、He-Cdレーザー、Arイオン
レーザー、He-Neレーザー、Krイオンレーザ

一、ルビーレーザーなどの可視光レーザーを照射し、ホログラム記録を行なう。第1図に光学系の一例を示す。

【0028】このようにしてホログラム記録された、本ホログラム記録媒体は未露光部分または露光量の少ない部分の定着のため、光および（または）熱を加えることを必要とする。光は、先に示した可視光レーザーの他、カーボンアーク灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光灯、タングステンランプなどの可視光および（または）紫外光を用いる。また、熱は40℃から160℃の間で加熱するのが好ましい。さらに、ホログラム記録された本ホログラム記録媒体に、光と熱を同時に加えても、光と熱を別々に加えてもよい。また、光および（または）熱を加える前後に、保護層を剥離する操作をおこなってもよい。

【0029】

【作用】本発明で使用する重合性組成物は、オキシラン環を2個以上有する熱硬化性オリゴマーもしくはポリマー（A）、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物（B）、可視光増感色素（C）、光重合開始剤（D）およびエポキシ樹脂重合触媒（E）の組み合わせを含むことを特徴とする。

【0030】この重合性組成物を用いて作成したホログラム記録媒体にホログラム露光すると、可視光増感色素（C）が、レーザー光を吸収して励起し、これが光重合開始剤（D）の分解を誘発してフリーラジカルを発生し、その結果、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物（B）を重合するものと考えられる。この際、ホログラム露光に応じて、ホログラム記録媒体中で光の干渉が起こるが、干渉作用の強い部位においては、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物（B）の重合反応が生じる。ここで、この重合反応によって生じた重合物と、オキシラン環を2個以上有する熱硬化性オリゴマーもしくは*

*はポリマー（A）との間で屈折率差が生じ、ホログラムが形成される。

【0031】さらにホログラム露光後、光および（または）熱による後処理工程を加えることにより未反応であった、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物（B）の重合が促進され、化学的に安定な且つ経時変化のないホログラムが製造される。また同時に、エポキシ樹脂重合触媒（E）の作用によりオキシラン環を2個以上有する熱硬化性オリゴマーもしくはポリマー（A）の重合反応も起こるため、より化学的に安定かつ経時変化のない耐環境性にすぐれたホログラムが製造される。また、この後処理工程によって、残存していた可視光増感色素（D）が効果的に消色され、ホログラムの透明性を向上させることになる。

【0032】

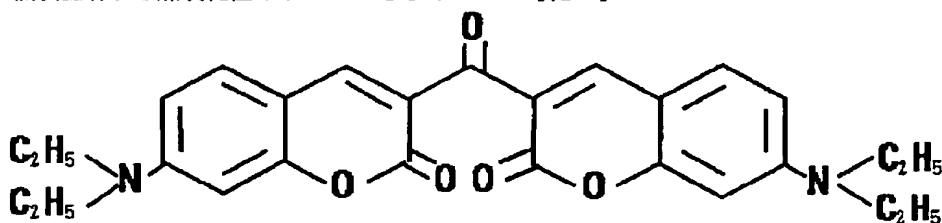
【実施例】以下実施例に基づき、本発明をより詳細に説明する。以下の各例において、部は特に断わりのない限り重量部を表わす。

【0033】実施例1

オキシラン環を2個以上有する熱硬化性オリゴマーもしくはポリマー（A）として油化シェルエポキシ（株）製エビコート1009（ビスフェノールA型エポキシ樹脂）を100部、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物（B）としてジメチロールトリシクロデカンジアクリレートを90部、可視光増感色素（C）として式1で表されるケトクマリン色素を1部、光重合開始剤（D）としてジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェートを2.5部、エポキシ樹脂重合触媒（E）としてN-ジメチルシクロヘキシルアミンを1部、溶剤としてジクロロメタンを500部からなる感光液を調製した。

式1

【化1】



【0034】この感光液を、100×125×3mmのガラス板上に、10ミリアプリケーターを用いて塗布し、50℃のオープン中で10分間乾燥しホログラム記録媒体を作成した。乾燥後の感光層の膜厚は15μmであった。これにさらに保護層として、3ミリアプリケーターでポリビニルアルコールの10%水溶液を感光層側に塗布した。このホログラム記録媒体に、図1に示すホ*

※ログラム作成用光学系を用いて、Arイオンレーザーの488nm光を二光束干渉により、表1に示した露光量でホログラム露光を行った。ホログラム露光を実施した後、更に二光束の一方を遮断してホログラム露光と同じ露光時間に晒し、その後100℃オープン中に1時間おいた。

【0035】

表1

実施例 露光量 回折効率 プレイバック保存性1* 保存性2**

11	(mJ/cm ²)	(%)	波長 (nm)	(日)	12	(日)
1	9	62	476	>250	>30	
(比較例1)	9	0	—	—	—	

*) 25℃、60%RH保存下における耐久性

**) 90℃保存下における耐久性

【0036】回折効率は、日本分光工業(株)製ART 25C型分光光度計で測定した。該装置は、幅3mmのスリットを有したフォトマルチメータを、試料を中心にした半径20cmの円周上に設置できる。幅0.3mmの単色光を試料に45度の角度で入射し、試料からの回折光を検出した。正反射光以外で最も大きな値と、試料*

＊を置かず直接入射光を受光したときの値との比を回折効率とした。表2に、回折効率、ブレイバック波長、及び保存安定性試験結果を示した。また、比較例1として、エビコート1009のかわりに、日本チバガイギー社製CY-179を用いて行った結果をあわせて示す。屈折率の小さいCY-179を用いて行った系では、ホログラムが観察されなかった。

【0037】

表2

実施例	オキシラン環を2個以上有する熱硬化性オリゴマーもしくはポリマー(A)	露光量 (mJ/cm ²)
2	エビコート1001(油化シェルエポキシ社製)	9
3	エビコート1004(油化シェルエポキシ社製)	9
4	エビコート5050(油化シェルエポキシ社製)	8
5	エビコート180S50(油化シェルエポキシ社製)	9

【0038】比較例1

比較例1として、実施例1と同様な方法で、エビコート1009のかわりに日本チバガイギー社製CY-179を用いて行った結果をあわせて示す。屈折率の小さいCY-179を用いて行った系では、ホログラムは観察されなかった。

【0039】実施例2～5

※30

※実施例1と同様な方法で、エビコート1009のかわりに表2に示したオキシラン環を2個以上有する熱硬化性オリゴマーもしくはポリマー(A)を含むホログラム記録媒体を用いて、ホログラムを作成した。結果を表3に示す。いずれの場合も良好なホログラムが得られた。

【0040】

表3

実施例	回折効率 (%)	ブレイバック 波長 (nm)	保存性1* (日)	保存性2** (日)
2	65	479	>250	>30
3	69	484	>250	>30
4	79	481	>250	>30
5	63	477	>250	>30

*) 25℃、60%RH保存下における耐久性

**) 90℃保存下における耐久性

【0041】実施例6～9

実施例1と同様な方法で、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレートのかわりに表4に示した、重合可能な★

★エチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する化合物(B)を90重量部含むホログラム記録媒体を用いて、ホログラムを作成した。結果を表5に示す。いずれの場合も良好なホログラムが得られた。

【0042】

表4

実施例	重合可能なエチレン性不飽和結合を 少なくとも1個以上有する化合物(B)	屈折率	露光量 (mJ/cm ²)
-----	--	-----	------------------------------

13			14
6	イソボルニルアクリレート	1.48	15
7	トリエチレングリコール ジアクリレート	1.46	8
8	ペンタエリスリトール トリアクリレート	1.48	7
9	トリメチロールプロパン トリメタクリレート	1.47	18

【0043】

表5

実施例	回折効率 (%)	ブレイバック 波長 (nm)	保存性 1* (日)	保存性 2** (日)
6	72	479	>180	>7
7	65	484	>180	>7
8	84	485	>180	>7
9	70	488	>180	>7

*) 25℃、60%RH保存下における耐久性

**) 90℃保存下における耐久性

実施例10~13

実施例1と同様な方法で、式1で表されるケトクマリン

色素のかわりに表6に示した可視光増感色素(C)を1*

表6

実施例	可視光増感色素(C)	露光量 (mJ/cm ²)
10	ローズベンガル	20
11	4, 4'-ジメチルアミノカルコン	18
12	4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンザルアセトン	12
13	3, 3'-ジエチル-2, 2'-オキサカルボシアニン ヨードイド	18

【0045】

表7

実施例	回折効率 (%)	ブレイバック 波長 (nm)	保存性 1* (日)	保存性 2** (日)
10	67	477	>250	>30
11	58	485	>250	>30
12	62	485	>250	>30
13	76	487	>250	>30

*) 25℃、60%RH保存下における耐久性

**) 90℃保存下における耐久性

【0046】実施例14~17

実施例1と同様な方法で、ジフェニルヨードニウムヘキ

50 サフルオロホスフェートのかわりに表8に示した光重合
開始剤(D)を2.5重量部含むホログラム記録媒体を
用いて、ホログラムを作成した。結果を表9に示す。い
ずれの場合も良好なホログラムが得られた。

【0047】

表8

実施例	光重合開始剤 (D)	露光量 (mJ/cm ²)
14	ビス (tert-ブチルフェニル) ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート	7
15	ジフェニルヨードニウム-n-ブチルトリフェニル ボレート	2
16	ジメチルフェナシルスルホニウム-n-ブチル トリフェニルボレート	4
17	ジフェニルフェナシルスルホニウム-n-ブチル トリフェニルボレート	3

【0048】

表9

実施例	回折効率 (%)	ブレイバック 波長 (nm)	保存性 1* (日)	保存性 2** (日)
14	62	484	>250	>30
15	63	486	>250	>30
16	66	483	>250	>30
17	69	488	>250	>30

*) 25℃、60%RH保存下における耐久性

**) 90℃保存下における耐久性

【0049】

【発明の効果】本発明のホログラム記録媒体を用いることにより、広い波長領域に渡って高感度で、化学的に極めて安定であり、かつ高解像度、高回折効率、高透明性を与えるホログラムが簡便に製造される。

【図面の簡単な説明】

【図1】ホログラム作成用二光束露光装置のブロック図*

*を示す。

【符号の説明】

1: レーザー発振装置

2: ミラー

3: レンズ

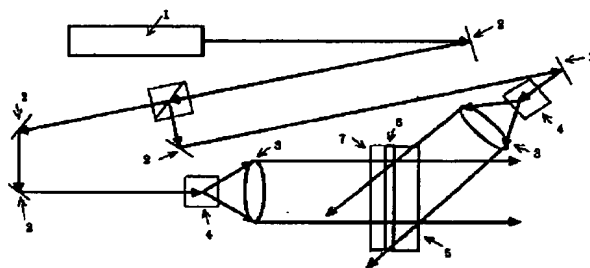
4: スペシャルフィルター

5: 基材 (ガラス板)

6: ホログラム感光層

7: 保護層 (ポリビニルアルコール膜)

【図1】



BEST AVAILABLE COPY